Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Reaktionen einiger Aldehyde mit o-p-a-Nitrochinaldin.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 26. Mai 1905, Vormittags 10 Uhr,

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Fritz Sturm.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **E. Düring,**
Herr cand. phil. **B. Schulz.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau

Referent Professor Dr. **Gadamer.**

In dankbarer Erinnerung

an meine lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1904 und im Wintersemester 1904/05 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, den Herrn,

Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

und

Prof. Dr. M. Scholtz

an dieser Stelle für das mir entgegengebrachte Interesse und jederzeit bewiesene Wohlwollen zu danken.

Zu besonderem ehrerbietigem Danke bin ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Felix B. Ahrens

verpflichtet, der mich wärend der ersten Zeit meines Studiums in den grundlegenden Kenntnissen der Chemie, insbesondere der analysischen Methoden in liebenswürdigster Weise unterrichtete.

Eine angenehme Pflicht ist es mir, den Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

zu gedenken, deren wohlwollende Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dauernder Erinnerung bleiben werden.

In bereitwilligster Weise standen mir zu jeder Zeit mit ihrem Rate zur Seite die Herrn

Dr. Herz,

Dr. Baumann,

Dr. Löffler,

Dr. Wisogorski,

ihnen meinen allerbesten Dank.

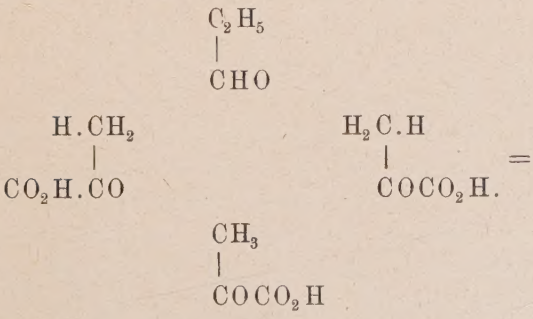
Digitized by the Internet Archive
in 2026

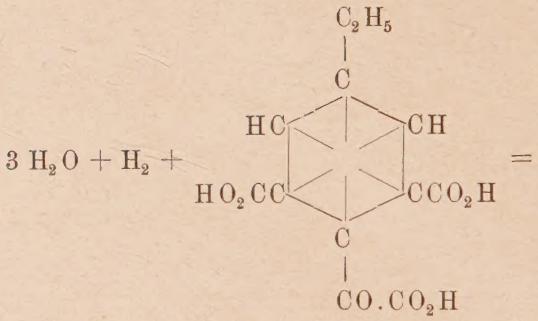
https://archive.org/details/IA41543101_0158

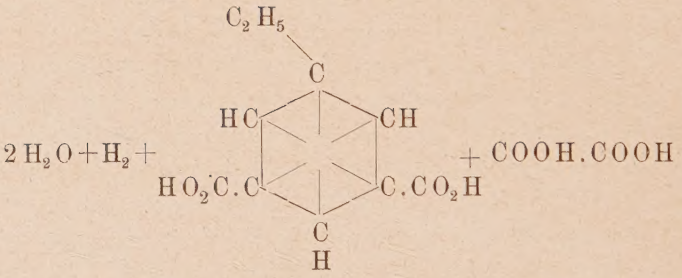
Kaum eine andere Körperklasse der Chemie besitzt eine so grosse Reaktionsfähigkeit, wie die Aldehyde.

Sie bilden dadurch, sowie durch ihre Mittelstellung zwischen Alkoholen und Säuren eine Gruppe von hervorragendem Interesse, das noch beträchtlich erhöht wird durch die Bedeutung, die ihnen auf Grund der Untersuchungen von Loew und Bokorny, Reinke, Polacci und anderer, bei dem Aufbau des Eiweissmoleküls und bei dem Lebens- und dem Assimilationsprozess zuzukommen scheint. Genannt seien drei Reaktionen der Aldehyde, denen besondere Wichtigkeit zukommt.

Durch Kondensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure wird der Übergang von den Verbindungen der Fettreihe zu denen der aromatischen vermittelt. Es entstehen so die alkylierten Isophtalsäuren.







Sehr gross ist die Neigung der Aldehyde Sauerstoff an sich zu reissen; denn sie nehmen nicht nur den freien Sauerstoff der Luft beim Stehen an der Luft auf und gehen in Karbonsäuren über, sondern sie reissen auch den chemisch gebundenen aus anderen Verbindungen an sich und wirken so als kräftige Reduktionsmittel. Dies zeigt sich in besonders charakteristischer Weise gegenüber Silberlösungen. Erwärmt man Aldehyde mit schwach ammoniakalischer Silberlösung, wobei freies Akali die Reaktion beschleunigt, so wird metallisches Silber abgeschieden, das sich als sogenannter Silberspiegel an den Wandungen des Gefässes absetzt, und dies selbst bei einer Verdünnung von 1 : 250 000, wenn man das Glas bis zum nächsten Tage im Dunkeln stehen lässt. Diese Reaktion war bei den unten zu besprechenden Versuchen von Loew und Bokorny und von Reinke von grosser Wichtigkeit.

Drittens hat das Bestreben der Aldehyde sich zu polymerisieren besonderes Interesse. Dabei wird die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms in eine einfache verwandelt, aus dem gesättigten Molekül $CH_3CH = O$ wird dadurch die zweiwertige Gruppe

$$CH_3CH{<}^{O-}_{},$$

deren freie Valenzen durch die Elemente eines anderen Aldehydmoleküls gesättigt werden.

Der am längsten bekannte Vorgang dieser Art ist die von Wurtz entdeckte sogenannte Aldolkondensation, die Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu Aldol:

$$2\,CH_3C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} = CH_3CH{<}^{CH}_{CH_2CHO}$$

Viel grössere Bedeutung hat die Polymerisation des Formaldehyds, die unter der Einwirkung von schwachen Alkalien eintritt. Es entstehen dabei die Zuckerarten:

$$CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O =$$

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO.$$

Butlerow[1]) hatte zuerst beobachtet, dass bei der Behandlung von Formaldehyd bei höherer Temperatur (70—90°) mit überschlüssigem Kalkhydrat das Methylenitan entsteht, das ein Gemisch zuckerähnlicher Verbindungen bildet. Daraufhin machte Loew[2]) ähnliche Versuche. Er liess eine cr. 4 prozentige Lösung von Formaldehyd mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen, filtrierte darauf, liess das Filtrat wieder einige Tage stehen, bis es Fehling'sche Lösung intensiv reduzierte, und der stechende Geruch nach Formaldehyd verschwunden

---

[1]) Anm. **120**,295.

[2]) Ber. **20**,142. 3039. **21**,270. **22**,470. 478.

war. Aus dieser Lösung konnte er durch passende Behandlung einen farblosen Syrup von intensiv süssem Geschmack abscheiden, den er Formose nannte.

Diese Formose enthält, wie E. Fischer gezeigt hat, Verbindungen von der Zusammensetzung der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und unter diesen die α-Akrose, die zu den natürlichen Zuckerarten in sehr naher Beziehung steht.

Diese Resultate stützten eine Ansicht, die A. Baeyer[1]) schon früher ausgesprochen hatte.

Im Jahre 1870 veröffentlichte nämlich Baeyer einen Aufsatz „über die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung", in welchem er unter anderem darauf hinwies, dass sich der Blutfarbstoff und das Chlorophyll der Pflanzen ähnlich verhalten, beide also wahrscheinlich CO binden. Unter der Einwirkung des Sonnenlichts wird die von dem Chlorophyll aufgenommene CO_2 gespalten in $CO + O$, welch letzterer entweicht, während das CO gebunden bleibt. Dieses wird durch Aufnahme von H_2 zu Formaldehyd reduziert, der dann durch Kondensation unter dem Einfluss des Zelleninhalts in Zucker verwandelt wird.

Erlenmeyer[2]) sprach nachher die Ansicht aus, dass ebenso wie die Glykolsäure und die höheren Glieder der Reihe sich durch Wasser spalten lassen, auch das erste Glied der Oxyfettsäuren, die Kohlensäure, einer Spaltung unterworfen werden kann, bei der Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Das letztere zerfällt bekanntermassen sehr leicht in Wasser und Sauerstoff. Dies ist nach seiner Ansicht die erste Veränderung der Kohlensäure in der Pflanze, die durch Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen bewirkt wird. Die Ameisensäure wird dann zu Formaldehyd reduziert.

---

[1]) Ber. **3**,68.
[2]) Bayr. Akad. Ber. **1877**,292.

Reinke[1]) stiess bei der Destillation von Blättern grüner Pflanzen auf Körper sehr flüchtiger Natur und mit starkem Reduktionsvermögen, sowohl gegen alkalische Silbernitrat- wie gegen alkalische Kupfersulfatlösung und kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluss, dass jene Körper nicht erst bei der Destillation abgespalten würden, sondern in der Pflanze bereits fertig gebildet seien, und dass sie in keiner chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle fehlen. In Anbetracht der genannten Eigenschaft, Metalle zu reduzieren, lag der Gedanke nahe, dass ein Aldehyd oder mehrere Aldehyde vorlägen. Von diesen wieder kam Formaldehyd oder seine polymere Modifikation, das feste Oxymethylen $C_3H_6O_3$ besonders in Betracht, da die Substanz sogar reine Silberlösung ohne Zugabe von Alkali oder Ammoniak reduziert im Gegensatz zu den meisten andern Aldehyden, was mit der Angabe A. W. Hoffmanns[2]) übereinstimmt, dass Formaldehyd Silbersalze leichter reduziert als Acetaldehyd. Reinke hält zwar damit das Vorkommen von Formaldehyd in der Pflanze noch nicht für bewiesen, würde es aber auf folgende Weise erklären können.

Das von den Pflanzenzellen aus der Atmosphäre aufgenommene Kohlendioxyd wird durch die wässrige Flüssigkeit, die sich in den Zellen befindet, in das Hydrat CO_3H_2 verwandelt.

Da jedem Molekül aufgenommenen Kohlendioxyds ein Molekül freiwerdenden Sauerstoff entspricht – da das Gasvolumen dasselbe bleibt — so muss auch auf jedes Molekül durch die Sonnenstrahlen reduzierter Kohlensäure CO_3H_2 ein Molekül Sauerstoff freiwerden, also auch ein Molekül Formaldehyd entstehen:

$$CO_3H_2 = COH_2 + O_2$$

Reinke beruft sich zum Beweise dafür, dass Formaldehyd das Zersetzungsprodukt der Kohlensäure in den Pflanzen sein

---

[1]) Ber. **14**,2144.
[2]) Ber. **2**,159.

könnte, auf die Polymerisation des Formaldehyds zu Zucker und auf die schon erwähnte Arbeit Butlerows über Methylenitan.

Es sei ferner auf die Versuche von Kolbe u. Schmidt[1]) hingewiesen, welche auf experimentellem Wege den Nachweis führten, dass Kohlensäure durch Reduktion in Ameisensäure übergeführt werden kann.

Sie liessen Kalium unter einer mit lauwarmen Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure fortwährend gefüllten Glasglocke in dünner Schicht ausgebreitet stehen; nach 24 Stunden hatte sich das Kalium in ein Gemisch von Kaliumbikarbonat und Kaliumformiat verwandelt:

$$2K + 2CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HCO_2K.$$

Es wäre hiernach möglich, dass die von der Pflanze aufgenommene Kohlensäure unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen erst zur Ameisensäure, dann zu Formaldehyd reduziert wird.

Einen Beweis für das Vorkommen von Formaldehyd in den Pflanzen scheint G. Polacci[2]) in neuester Zeit geliefert zu haben. Er hat Blätter, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, mit Wasser zerrieben, extrahiert und den Extrakt destilliert. Im ersten Teil des Destillats wies Polacci Formaldehyd mit verschiedenen Reagentien unter anderen mit Codeïn und Schwefelsäure nach, wobei geringe Mengen Formaldehyd Violettfärbung hervorrufen, und mit Anilin, das eine weisse Färbung unter Bildung von Methylenanilin erzeugt. Durch diese Reaktion kann nach Trillat[3]) noch ein Teil Formaldehyd in 20 000 Teilen Wasser nachgewiesen werden.

H. Euler[4]) dagegen, der bei der Prüfung des Destillats von Kartoffelblättern mit Anilin zu ähnlichen Resultaten ge-

---

[1]) Ann. **119**,251.

[2]) Chemisches Centralblatt 1899 II. 881. Bull. chim. Farm. **38**,601.

[3]) Bull. soc. chim. de Paris **9**,305.

[4]) Ber. 1904. p. 3412.

kommen ist, glaubt, dass der Aldehyd erst bei der Destillation abgespalten wird, also nicht frei in der Pflanze vorkommt. Er ist der Meinung, dass, wenn Formaldehyd tatsächlich in der Pflanze existiert, er jedenfalls sofort nach dem Entstehen weiter verarbeitet wird, da freier Formaldehyd sich schon in geringer Menge für den pflanzlichen Organismus als Gift erweist.

Wenn demnach auch noch kein zwingender Beweis vorliegt, dass Formaldehyd in den Pflanzen gebildet wird, so spricht doch das Zeugnis der meisten Autoren für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorkommens.

Neben den Kohlenhydraten und den Fetten ist in hervorragender Weise das Eiweiss bei dem Aufbau des Pflanzenkörpers beteiligt. Für seine Entstehung sind mehrere Hypothesen aufgestellt worden; so sollen nach Hunt die Proteïnstoffe aus Zucker und Ammoniak entstehen und die Nitrile der Zucker darstellen, nach R. Sachsse aus Asparagin unter Wasseraustritt und Anlagerung von Aldehyden von Fettsäuren; nach Schützenberger sind sie komplexe Ureïde, nach O. Loew[1]) „ein Kondensationsprodukt eines verhältnismässig einfach konstituierten Körpers.“ Da bei der letztgenannten Hypothese die Aldehyde eine bedeutende Rolle spielen, möge sie hier Erwähnung finden.

Loew hält es zunächst für bemerkenswert, dass man unmittelbare, Vorstufen der Proteïne, also Verbindungen, welche selbst schon kompliziert durch einfache Prozesse die Proteïne bilden könnten, nicht kennt, sondern dass man bei der Zersetzung des Eiweiss immer auf ganz einfach gebaute Körper stösst, vor allem auf Asparagin.

Bei der Zersetzung von Peptonen mit Säuren ist es bisher nicht gelungen die Spaltung aufzuhalten, sondern immer haben sich sofort eine grössere Anzahl einfacher Körper, der Amidosäuren gebildet. Schützenberger hat bei der Zersetzung der Proteïne mittelst Barytwasser elf Amidosäuren erhalten, die als so einfache Körper an und für sich

[1]) Pflüger's Archiv. XXII,503.

nicht das Eiweissmolekül bilden können, sondern erst chemisch umgewandelt werden müssen. Auch die Spaltung von Pepton mit salpetriger Säure geht gleich so weit, dass ganz einfache Körper, unter anderem Essigsäure, entstehen.

Ferner nehmen, wie Nägeli[1]) gezeigt hat, die Schimmel- und Spaltpilze aus sehr einfachen Verbindungen, nämlich aus schwefelsauren, phosphorsauren und salpetersauren Salzen den Stickstoff, Schwefel und Phosphor auf und bilden, da sie in Ermangelung der Farbträger und des Chlorophylls sich nicht wie die Pflanzen nur aus organischen Stoffen ernähren können, die Eiweisstoffe aus den verschiedensten Substanzen, nämlich aus Zucker, Mannit, Glycerin, Essigsäure, Bernsteinsäure, Chinasäure, Leucin, Asparagin, Propylamin und anderen. Aus der Verschiedenheit dieser Substanzen, die alle zum Aufbau des Eiweissmoleküls benützt werden, zieht nun Loew den Schluss, dass ein und dieselbe Atomgruppe aus allen diesen Stoffen abgespalten und zur Herstellung des Eiweiss verwendet wird. Nach seiner Ansicht ist diese Gruppe CHOH, isomer mit dem Methylenoxyd und dem Formaldehyd. Da ferner einerseits bei einer Kondensation vor allem Aldehyde und Ketone in Betracht kommen, andrerseits bei den höheren Pflanzen Asparagin erwiesenermassen bei der Eiweissbildung von Wichtigkeit ist, so könnte nach Loew der Dialdehyd, der Asparaginsäure,

$$COH(NH_2)CH - CH_2.COH$$

der einfache Körper sein, der aus 4 CHOH Gruppen unter Aufnahme von Ammoniak zustande kommt und durch dessen Kondensation sich Eiweiss bildet, zumal er den Kohlenstoff und den Stickstoff in demselben Verhältnisse, nämlich 4:1 enthält, wie das Eiweismolekül selbst.

Er könnte nach folgender Gleichung entstehen:

$$\text{I. } 4\,CHOH + NH_3 = \begin{matrix} H_2N\,CH.CHO \\ | \qquad\quad \\ CH_2.CHO \end{matrix} + 2\,H_2C$$

[1]) Sitzgsbericht. d. Bayr. Akad. d. Wiss. Nachtrag zur Sitzg. vom 5. Juli 1879.

Der Dialdehyd der Asparaginsäure wird dann weiter nach folgender Gleichung kondensiert:

II. $3\,H_2NCH(CHO)CH_2CHO = C_{12}H_{17}N_3O_4 + 2\,H_2O$

Schliesslich kommt die Bildung von Eiweiss durch weitere Kondensation unter Reduktion und Aufnahme des Schwefels zustande:

III. $$6\,C_{12}H_{17}N_3O_4 + 6\,H_2 + H_2S = C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2\,H_2O$$

(Der aus Sulfaten aufgenommene Schwefel wird vor der Wiederverarbeitung in H_2S verwandelt, ebenso wie der aus Nitraten aufgenommene in NH_3).

$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$, die von Lieberkühn aufgestellte Eiweissformel, ist der einfachste Ausdruck für Eiweiss, dessen weiterer Polymerisation theoretisch überhaupt keine Grenzen gesetzt sind, da bei jeder Kondensation immer nur ein Teil der vorhandenen Aldehydgruppen verschwinden, die bestehen bleibenden aber den Angriffspunkt zu einer neuen Kondensation bieten.

Das Vorhandensein derartiger Riesenmoleküle könnte allerdings weder von seiten der Physiologie noch insbesondere von seiten der Chemie aus einem triftigen Grunde bestritten werden, werden doch von manchen Autoren auch für das Molekül der Stärke Formeln mit mehr als 100 Kohlenstoffatomen für wahrscheinlich gehalten.

Die von Schulze, Umlauft und Urich[1]) gemachten Beobachtungen, dass beim Keimen von Lupinensamen Asparagin als Hauptprodukt entsteht, kann aus Loew's Theorie dadurch erklärt werden, dass Albumin durch Aufnahme von Sauerstoff und Ammoniak in Asparagin zerfällt.

Obwohl das Asparagin bei dem Stoffwechsel der Pilze noch nicht hat nachgewiesen werden können, spielt es nach Loew doch dabei eine Rolle, weil es auch unter ungünstigen Verhältnissen die Pilze besser ernährt, als andere Körper einfacher Konstitution und also leicht Albumin bilden muss.

[1]) Ber. 1876, p. 1314.

Das von den Pilzen aufgenommene Wasser wird in seine Elemente zerlegt, der Sauerstoff zur Verbrennung eines Teils des Asparagins verwandt, während der Wasserstoff direkt zur Bildung des Asparagin's verbraucht wird.

$$\begin{array}{l} NH_2CH.CO_2H \\ \quad | \\ CH_2.CONH_2 \end{array} + 2\,H_2 = \begin{array}{l} NH_2.CH.CHO \\ \quad | \\ CH_2CHO \end{array} + NH_3 + H_2O$$

Asparagin. Asparaginsäurealdehyd.

Die Entstehung von Zucker im Tierkörper bei Eiweissfütterung erklärt Loew auf folgende Weise:

Bei der Formel III

$$6\,C_{12}H_{17}N_3O_4 + 6\,H_2 + H_2S = C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2\,H_2O$$

werden die sechs Wasserstoffatome einen Teil der Aldehydgruppen in CHOH, einen andern in CH_2OH Gruppen überführen.

Es brauchten dabei nur sechs Aldehydgruppen in CHOH Gruppen verwandelt werden, so wäre schon die Kondensation mit gleichzeitiger Reduktion nach Analogie der Bildung von Pinakon

$$(CH_3)_2C(OH)—C(OH)(CH_3)_2$$

aus Aceton und Natrium bei Gegenwart von Kaliumkarbonatlösung erklärt. Erklärt wäre dann auch die Bildung von Glukose, wenn man die Wirkung von Fermenten annimmt, ebenso wie die Fettbildung aus Eiweiss im Tierkörper.

Dadurch dass die Kette von kondensierten Dialdehyden der Asparaginsäure bei der Zersetzung des Albumins bald in gleich lange, bald in ungleichmässige Teile zerfällt, erhält man verschiedene Spaltungsprodukte. Das Vorkommen von Indol bei Fäulnisprozessen, von Skatol in den Fäces, als Tyrosin bei Spaltung durch Säuren, und anderen den aromatischen Körpern angehörigen Substanzen ist nach Loew daraus zu erklären, dass sich bei den Kondensationen aromatische Gruppen bilden, die bei der Zersetzung zu Tage

treten, zumal er selbst gezeigt hat,[1]) dass sich Albumin leicht in eine Nitrogruppe verwandeln lässt.

Die leichte Beweglichkeit der Atome in den Aldehydgruppen könnte die sich bis zum Lebensprozess steigernden Schwingungen des Protoplasmas verursachen und teilweise auch die Tätigkeit der ungeformten Fermente der Enzyme erklären.

Dass deren Tätigkeit ebenso wie die des Protoplasmas bei höherer Temperatur erlischt, könnte einer Umlagerung der Atome in den Aldehydgruppen, analog der bei Kondensationen eintretenden, zuzuschreiben sein, die dann bei der Aufnahme von totem Eiweiss mit der Nahrung im Tierkörper infolge einer Wiederbelebung des Eiweissmoleküls wieder aufgehoben würde.

Schliesslich weist Loew darauf hin, dass es kein Zufall sein kann, dass der einfachste Atomkomplex, der für Eiweiss angenommen werden kann, 72 Kohlenstoffatome enthält, mithin das Vierfache der in der Stearin- und Ölsäure — die einen regelmässigen Bestandteil der Fette bilden — und das Zwölffache der im Traubenzucker enthaltenen Kohlenstoffatome, dass also die Gruppe CHOH sich gewöhnlich zu einem Komplex zu kondensieren scheint, die ihr drei und sechsfaches ausmacht.

Darnach würden sich also die „Baustoffe der pflanzlichen Organe“ und der Nahrungsstoffe der Menschen, die Fette, Kohlenhydrate und Eiweissstoffe, aus ein und derselben Grundsubstanz aufbauen.

In diesen Gedanken von O. Loew liegt bereits der Keim zu einer neuen Arbeit, welche er im nächsten Jahr zusammen mit Th. Bokorny veröffentlichte[2]), betitelt: „Ein chemischer Unterschied zwischen lebendem und totem Protoplasma.“ War es in vorstehenden Ausführungen nur angedeutet, dass die Umlagerung der Aldehydgruppe bei dem Absterben des Protoplasmas durch erhöhte Temperatur und ihre Wiederherstellung bei der Regeneration desselben das

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] **5**,439.

[2]) Pflüger's Archiv. XXV, 150.

Leben der Pflanze bedinge, so sprachen es jetzt beide Forscher offen aus, dass „die Lebenskraft im Wesentlichen auf die Spannkraft der Aldehydgruppe zurückzuführen sei.“

Sie berufen sich zunächst auf E. Pflüger[1]), der als erster die Ansicht aussprach, dass das Leben eine chemische Ursache habe, als er bei der Zersetzung von Eiweiss zu der Überzeugung kam, dass die Stickstoffbindung in dem lebenden eine andere sei, als in dem abgestorbenen Eiweiss.

Bevor Loew u. Bokorny mit ihren Versuchen begannen, stellten sie folgende Erwägungen an.

Die Beweglichkeit der Aldehydgruppe ist infolge der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms, das mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, von denen sich die eine sehr leicht löst und so zwei Valenzen frei werden, grösser als die jeder andern der Chemie. Ferner wird der Aldehydcharakter auch dadurch sofort aufgehoben, sobald statt des Wasserstoffatoms ein Alkylrest eintritt; es entsteht ein Keton, das sich viel schwerer kondensiert.

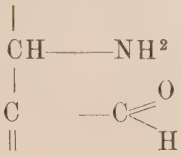
Für das Vorhandensein von Aldehyden im Protoplasma würde auch die äusserst gierige Aufnahme von Sauerstoff sprechen, die beide gemeinsam haben, da die Aldehyde, wie schon erwähnt, beim Stehen an der Luft sich zu Säure oxydieren, und auch das Protoplasma ständig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich unter Kohlensäureabscheidung zersetzt.

Es handelt sich nunmehr darum, bei dem lebenden Protoplasma die Aldehydgruppe nachzuweisen. Als Reagenz wurde alkalische Silberlösung benützt, die, wie oben erwähnt, sehr empfindlich ist. Es zeigte sich bald, dass die Anwendung des Reagenz nur in derartig grosser Verdünnung nötig war, dass Vergiftungen der Pflanze durch das Metall ausgeschlossen waren, denn auf 100000 Teile Wasser kam nur ein Teil Silbernitrat, und die Grenze der Reaktion lag erst bei 1 : 2 Millionen. Das lebende Protoplasma zeigte demnach eine so grosse Empfindlichkeit gegen alkalische Silberlösung, dass es die andern bekannten chemischen Körper, die damit schon

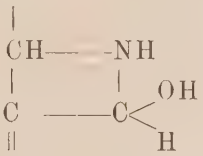
[1]) Pflüger's, Archiv. X, 251.

in sehr empfindlicher Weise reagieren, wie Benzaldehyd, Acetaldehyd, die Hydrazone u. a., weit in den Schatten stellt.

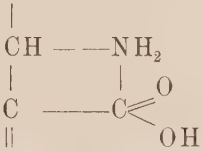
Die beiden Forscher dachten sich die Aldehydgruppe im Leben, d. h. in Bewegung nach Formel I.



im Tode nach Formel II.



und nach der Behandlung mit Ag^2O nach Formel III konstituiert.



Aus den Formeln ersieht man, dass in II nur eine Umlagerung der Atome vor sich gegangen ist, von den Verfassern „Verschiebungstod“ genannt, im Gegensatz zu Formel III, wo der aufgenommene Sauerstoff den „Oxydationstod“ herbeigeführt hat.

Es handelte sich sodann darum, die passenden Pflanzen zu den Versuchen auszuwählen, die die nötige durchlässige Membran für verdünnte Reagentien, wasserreiches, teilweise farbloses Protoplasma besässen und ohne Weiteres zum Mikroskopieren geeignet wären. Als solche erwiesen sich besonders zwei Fadenalgen, Spirogyra und Zygnema, geeignet, die in unsern Süsswässern vorkommen, und zur Analyse durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängendem Wasser befreit wurden.

Die Analyse ergab:

Eiweissstoff	2,806.
Fett (mit geringen Mengen Lecithin u. Chlorophyll.)	0,610.
Glukose	0,111.
Stärkemehl, Cellulose, Pflanzenschleim u. Spuren Gerbstoff, (aus dem Verlust berechnet)	6,077.
Aschenbestandteile	0,009.
Wasser	90,387.
	100,000.

In dem Fett, das mit alkoholhaltigem Aether aus den Algenfäden extrahiert wurde, konnte das Lecithin, an dem Häringsgeruch bemerkbar, beim Erwärmen mit Kalilauge und durch Phosphorsäurereaktion nach der Schmelze mit kohlensaurem Natron leicht nachgewiesen werden. Der wässrige Auszug der Algen gibt mit Alkohol einen Niederschlag von Pflanzenschleim und mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, die auf die Anwesenheit von Gerbstoff hinweist. Neben Gerbsäure und Glukose wurde noch ein andrer Körper gefunden, der alkalische Silberlösung reduziert und mit der Gerbsäure verwandt zu sein scheint.

Wegen der grossen Verdünnung des Reagenz wurden die Algen längere Zeit in destilliertes Wasser gelegt und mit sehr verdünntem Kali und Natron behandelt, um zu sehen, welche Folge dies auf die Pflanzen haben würde. Es zeigte sich, dass der Tod die Folge war, dass aber auch kein löslicher Körper in den Pflanzen enthalten war, der auf das Reagenz hätte wirken können.

Nachdem die Algen, nach diesen Vorsichtsmassregeln in ein Liter Reagenz gelegt waren, bräunte sich die Flüssigkeit infolge des Ammoniaks bald, und nach zwölfstündiger Einwirkung zeigte sich unter dem Mikroskop eine ganz intensive Reaktion. Das Protoplasma vieler Zellen hatte sich durch massenhaft ausgeschiedenes Silber vollkommen geschwärzt, an manchen Stellen waren sogar ganze Klumpen von reduziertem Silber sichtbar. Bemerkenswert

ist, dass das Protoplasma an den Zentren seiner Wirksamkeit, d. h. an den cylindrischen Plasmaschläuchen und in den Chlorophylkörpern am meisten geschwärzt war.

Loew und Bokorny töteten darauf die Pflanzen auf verschiedene Weise. Dabei zeigte sich, ob sie nun dieselben fünf Minuten lang einer Temperatur von 50° oder die abgetrockneten Algen Aetherdämpfen eine Stunde lang aussetzten oder sie eine Stunde lang in eine einprozentige Lösung von Kupfervitriol, von Schwefelsäure oder von Aetznatron legten, immer dieselbe negative Wirkung auf das Reagenz: es war keine Spur von abgeschiedenem Silber zu bemerken, während bei lebendem Protoplasma die Verdünnung sogar auf 1:2 Millionen ausgedehnt werden konnte, um noch deutliche Silberabscheidung zu erzielen.

Auch aus alkalischen Gold- und Platinchloridlösungen wurde von lebendem Protoplasma Metall abgeschieden, nicht aber aus Kupfer- und Bleilösungen.

Die Versuche wurden auch auf andere Pflanzen ausgedehnt, so auf eine Cladophora, auf Schimmelfäden, Diatomeen, Haare von Pflanzen, Wurzeln und Stengeln von Phanerogamen, ebenso auf ungekeimte Samen von Helianthus annuus L., die alle ein positives Resultat hatten, wodurch bewiesen wird, dass auch ruhendes, nicht im Wachstum begriffenes Protoplasma dieselben reduzierenden Eigenschaften hat. Tierisches Protoplasma wurde nicht untersucht, da es nach der Ansicht der Autoren zu schnell abstirbt, jedoch Infusorien, die reduzierend wirken.

Loew und Bokorny fassen das Ergebnis ihrer Arbeit darin zusammen, dass lebendes Protoplasma edle Metalle in hohem Grade reduziert, das tote aber nicht, dass mithin die „mysteriöse, mit dem Namen Leben bezeichnete Erscheinung wesentlich durch jene reduzierenden Atomgruppen bedingt wird", und erklären „jene Gruppen in Bewegung, jene Triebfedern der Lebensphänomene als Aldehydgruppen".

Die Einwendungen gegen diese These, die in erster Linie von J. Reinke gemacht worden sind, gipfeln in einer ganz

und gar verschiedenen Auffassung von dem Bau des Protoplasmas.

Loew und Bokorny nämlich identifizieren mit Hanstein das Protoplasma vollkommen mit dem Eiweissstoff, auf diesem allein beruhen nach ihnen alle Lebensfunktionen, während alle andern darin enthaltenen Stoffe an ihnen keinen Anteil haben. Nach ihrer Meinung ist die Atombewegung im lebenden Protoplasma lediglich eine Folge der chemischen Energie der Aldehydgruppe, die durch die eigentümliche Konfiguration des Protoplasmas nicht bedingt, sondern nur geregelt wird.

Reinke[1]) dagegen hat die diametral entgegengesetzte Ansicht über das Protoplasma. Er hält dasselbe für ein materielles System von spezifischer Konfiguration und spezifischer Bewegung, in dem durch das Gefüge seiner Teile die eigenartigen Bewegungen automatisch zum Ausdruck gebracht werden". Die Bewegungen, die das Leben ausmachen, sind also „nicht das Ergebnis von Wirkungen einer besonderen Kraft, sondern ein besonderer Zustand". Die Organisation des Protoplasmas und seiner Bestandteile bedingt das Leben, nicht die Substanzen selbst, ebenso wie Glas und Messing noch keine Elektrizität zu erzeugen vermögen, sondern erst ihre technische Verbindung zur Maschine.

Er führt den weitverbreiteten Irrtum, Protoplasma bestehe aus Eiweiss, auf folgenden Trugschluss zurück[2]). Man fand nämlich, dass Protoplasma dieselben Farbenreaktionen wie Eiweiss gibt, mit Salpetersäure gelb, mit Kupfervitriol und Kali violett und mit Zucker und Schwefelsäure rötlich, und schloss daraus: das Protoplasma ist Eiweiss.

Bei einer sachgemässen Analyse aber, die mit einem Schleimpilz, Aethalium septicum angestellt wurde, ergab sich, dass rund Dreiviertel der abgewogenen Menge Protoplasma Wasser, ein Viertel Trockensubstanz ist, wovon speziell bei

---

[1]) J. Reinke und H. Rodewald: Studien über Protoplasma, München 1881.

[2]) Reinke. Die Welt als Tat.

Aethalium septicum 30% kohlensaurer Kalk ist. Wird dieser mit dem Wasser von vorn herein abgezogen und werden die Ergebnisse der Analyse auf die übrige Trockensubstans verrechnet, so erhält man in hundert Teilen:

A. Phosphorproteïne (Plastin u. Nuklein)	40%
B. Eiweiss u. Pepsin	15%
C. Ureïde, Ammonkarbonat, Asparagin und Lecithin zusammen	2%
D. Kohlenhydrate (Zucker u. Glykogen zusammen)	12%
E. Fette	12%
F. Cholesterin	2%
G. Harz	1,5%
H. Essigsaurer, ameisensaurer, oxalsaurer Kalk zusammen	0,5%
I. Phosphorsaure und andre arganische Salze	6,5%
K. Unbestimmte Substanzen	6,5%

Aus der Tabelle ergibt sich, dass das Protoplasma nicht nur aus Eiweiss, sondern auch aus einer ganzen Reihe anderer Stoffe besteht, von denen ein Teil noch garnicht bekannt ist.

Der Körper der höheren Tiere und Pflanzen ist aber ganz ähnlich zusammengesetzt, wie das Protoplasma von Aethalium septicum.

Aus der Menge der Stoffe, die das Protoplasma bilden, schliesst Reinke, dass nicht eine einzige Verbindung durch ihre chemischen Eigenschaften das Leben bedingt, sondern dass dasselbe an alle Stoffe gebunden ist, an ihre Veränderungen „die auf einem chemischen Energiewechsel beruhen, der sich an einer einfachen Verbindung gar nicht abspielen könnte. So wenig es eine Lebenskraft gibt, als deren Äusserung das Leben anzusehen ist, so wenig gibt es einen Lebensstoff[1]).“

Eine allseitig befriedigende Erklärung der Erscheinung des Lebens ist somit noch nicht gegeben und wird wohl erst dann erfolgen können, wenn man alle Stoffe, die das Proto-

[1]) Reinke: Die Welt als Tat. p. 185.

plasma aufbauen, genau kennt und dieselbe Klarheit über die grundlegenden Eigenschaften desselben, sowie über die Konstitution des Eiweiss gewonnen hat, wie sie durch die denkwürdigen Untersuchungen über die Fette von Chevreul und die nicht minder folgenreichen über die Kohlenhydrate durch Kiliani und vor allem Emil Fischer verbreitet worden ist.

Schon jetzt aber steht fest, dass Körpern aldehydartiger Natur eine bedeutende Rolle in den Zellen der Pflanze zuzuschreiben ist.

Experimenteller Teil.

Kondensation von p-Nitrochinaldin mit p-Oxybenzaldehyd.

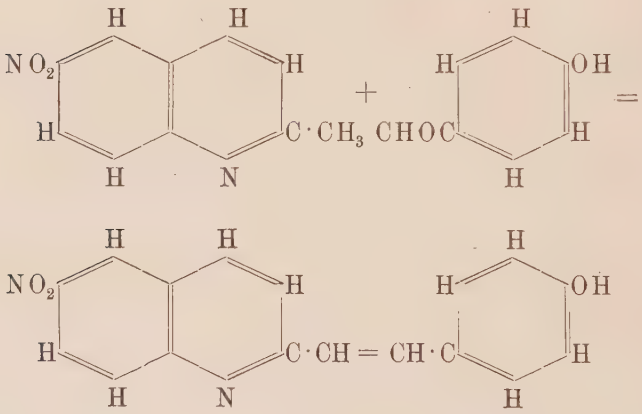
Da sich die drei bekannten Nitrochinaldine, ana, ortho und para mit Benzaldehyd und para-Toluolaldehyd äusserst leicht kondensieren lassen, wie A. Schmidt[1]) gezeigt hat, wurde versucht dieselben Basen mit einigen andern Aldehyden zu kuppeln. Das zu den Versuchen verwandte Nitrochinaldin wurde aus der chemischen Fabrik von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz bezogen.

Es wurden die äquivalenten Mengen p-Nitrochinaldin und p-Oxybenzaldehyd unter Zugabe einer geringen Menge Chlorzink, um die Reaktion einzuleiten, in einem trocknen Kolben ungefähr vier Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Eintritt der Reaktion machte sich alsbald durch Ansetzen von Wassertröpfchen an den Wänden des Gefässes bemerkbar, das Ende derselben wurde an dem Festwerden des Kolbeninhalts erkannt. Da der Aldehyd immer etwas verschmiert, wurde das Reaktionsprodukt zur Beseitigung der Schmieren wiederholt mit kaltem Aceton gewaschen. Der neue Körper unterschied sich von dem p-Nitrochinaldin vor allem durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und konnte deshalb leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol von demselben getrennt werden. Er wurde nach dem Kochen mit Tierkohle in ins Bräunliche schimmernden gelben Nadeln

[1]) Ber. 38.

erhalten, die bei 267—68° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper, dem der Name p-Oxycinnamenyl-p-Nitrochinolin, bezgl. p-Oxybenzyliden-p-Nitrochinaldin zukommt, löst sich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leichter in Nitrobenzol und Anilin, in Wasser ist er unlöslich, in alkalischem Wasser löslich.

Er entsteht nach der Gleichung:



$$C_{10}H_8N_2O_2 + C_7H_6O_2 = C_{17}H_{12}N_2O_3 + H_2O$$

(Mol.-Gew. = 292,20)

Analyse:

0,1198 gr. Substanz ergaben:
0,0501 gr. H_2O
0,3054 gr. CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 69,86	69,52
H % = 4,10	4,64.

Das salzsaure Salz

$C_{17}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl.$

(Mol.-Gew. = 328,65).

der Base fiel schon auf Zugabe eines Tropfens wässriger Salzsäure zu der alkoholischen Lösung in roten Nadeln aus, die sich an der Luft dunkel färben.

Das Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert, in dem es sich noch schwerer löste als die Base, zersetzt sich bei 258° und schmilzt bei 256°.

Analyse:

0,1309 gr. Substanz ergaben:
0,0510 gr. H_2O
0,2945 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 62,07	61,57
H % = 3,99	4,27

Das Quecksilber-Salz,

$C_{17}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 599,85)

krystallisierte beim Hinzufügen von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu der heissen, salzsauren, alkoholischen Lösung der Base in tiefroten Nadeln aus, die bei 240—242° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,1707 gr. Substanz ergaben:
0,0437 gr. H_2O
0,2122 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 34,00	33,9
H % = 2,18	2,84

Pikrat.

Beim Hinzufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zur gleichen Lösung der Base schlägt die Anfangs gelbe Färbung der Flüssigkeit in rot um, und alsbald scheiden sich burgunderrote Nadeln ab, die bei 244° schmelzen und sich an der Luft zersetzen.

Gold- und Platinsalz

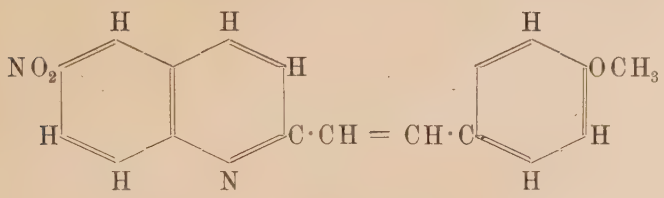
scheinen nicht existenzfähig, da bei der Analyse nur Spuren von Gold und Platin gefunden wurden.

Es wurde versucht den Körper mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde die Base mit der doppelten Menge granuliertem Zinn in einem Erlenmeyer vermischt und conc. Salzsäure zugefügt. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde auf dem Wasserbade unter allmählicher Zugabe von Salzsäure erwärmt bis alles Zinn gelöst war. Aus dem entstandenen Salz der reduzierten Base konnte diese mit Kalilauge nicht abgeschieden werden, da sie in alkalischem Wasser löslich ist, mithin auch auf diesem Wege das Zinn nicht entfernt werden. Es wurde versucht das Zinn mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das salzsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und zehn Stunden lang auf dem Wasserbad Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Nachdem alles Zinn gefällt war, wurde das Filtrat mit Kaliumkarbonat alkalisch gemacht. Da aber auch nach dem Eindampfen sich keine Base abschied, konnte diese nur in dem Niederschlag zusammen mit Zinn, vielleicht in Form eines Zinnsalzes enthalten sein. Der Niederschlag wurde deshalb in gelbem Schwefelammon gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt.

Im Filtrat konnte jedoch die Base wieder nicht gefunden werden. Auch mit Quecksilberchlorid war sie von dem Zinn nicht zu trennen. Es konnte also nur ein Zinnsalz der Base entstanden sein, aus dem das Zinn mit den vorhandenen chemischen Mitteln nicht entfernt werden konnte.

Kondensation von p-Nitrochinaldin mit Anisaldehyd.

Die berechneten Mengen beider Körper wurden vier Stunden auf 140—150° auf dem Oelbade erhitzt bei Gegenwart von etwas Chlorzink. Zur Beseitigung der Schmieren wurde das Reaktionsprodukt mehrmals mit Aceton ausgeschüttelt, darauf in Anilinlösung mit Tierkohle längere Zeit gekocht und schliesslich aus Anilin umkrystallisiert. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet die Base hellgelbe Nadeln, aus Anilin dunklere vom Schmelzpunkt 222°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer in Anilin und Nitrobenzol leichter löslich sind. Ihr kommt der Name zu p-Methoxycinnamenyl-p-Nitrochinolin, bezgl. p-Methoxybenzyliden-p-Nitrochinaldin und die Konstitutionsformel:



$C_{18}H_{14}N_2O_3$

(Mol.-Gew. = 306,22)

Analyse:

0,1306 gr. Substanz ergaben:
0,0605 gr. H_2O
0,3395 gr. CO_2

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 70,54	70,9
H %	= 4,62	5,13

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 342,68)

Es wird erhalten durch Ansäuern der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure. Es ist in Alkohol leichter

löslich als die Base, bildet dunkelrote Krystalle, die beim Auswaschen mit Alkohol sich zersetzen und schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Es zersetzt sich auch im Vakuumexsikkator nach kurzer Zeit und konnte deshalb nicht analysiert werden.

Quecksilber-Salz

$(C_{18}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl)_2 HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 956,56).

Es wird dargestellt durch Hinzufügen alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu dem salzsauren Salz der Base. Es bildet dunkelrote Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 247° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,1540 gr. Substanz ergaben:
0,0425 gr. H_2O
0,2557 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 45,16	45,28
H % = 3,17	3,08

Das Pikrat

wurde aus der alkoholischen Lösung der Base und der gleichen Pikrinsäure-Lösung als dunkelrote Nadeln erhalten, die sich an der Luft zersetzten.

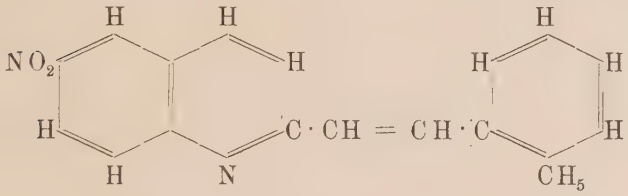
Bei der Reduktion der Base stiess ich auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der vorigen Kondensation und konnte deshalb die Base nicht rein erhalten.

Kondensation von p-Nitrochinaldin mit o-Toluylaldehyd.

Die äquivalenten Mengen der Körper wurden mit etwas Chlorzink vier Stunden auf 140° erhitzt, wobei sich sehr bald reichliche Wasserabspaltung bemerkbar machte.

Das Reaktionsprodukt wurde in Anilin gelöst und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Anilin und Alkohol unter Zugabe von Wasser bis zur schwachen Trübung ausgefällt. Es bildet glänzende, gelbe Nadeln, die beim Uebergiessen von Alkohol und Aether matt und schmutzig gelb werden und bei 165° schmelzen.

Sie sind in Alkohol, Ligroin, Aether schwer, in Benzol, Aceton und Chloroform leichter löslich. Ihnen kommt die Bezeichnung zu o-Methylcinnamenyl-p-Nitrochinolin bezgl. o-Methyl-Benzyliden-p-Nitrochinaldin und die Konstitution:



$C_{18}H_{14}N_2O_2$
(Mol.-Gew. = 290,22)

Analyse:

0,1936 gr. Substanz ergaben:
0,0870 gr. H_2O
0,5277 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,42 %	74,27 %
H = 4,87 %	4,99 %

Salzsaures Salz.
$C_{18}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$
(Mol.-Gew. = 326,68)

Es bildet hellgelbe Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 234—235° schmelzen.

Analyse:

0,1552 gr. Substanz ergaben:
0,0663 gr. H_2O
0,3740 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 66,12	65,72
H % = 4,63	4,74

Quecksilber-Salz

bildet goldgelbe Nadeln die bei 224—227° unter Zersetzung schmelzen.

Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$

(Mol.-Gew. = 989,96).

Man erhält es durch Hinzufügen alkoholischer Platinchloridlösung zur gleichen Lösung der Base in orangegelben Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, aber bei 300° noch nicht geschmolzen sind.

Analyse:

0,1777 gr. Substanz ergaben:
0,0340 gr. Platin.

Berechnet	Gefunden:
Pt = 19,67 %	19,13 %

Ein Golddoppelsalz

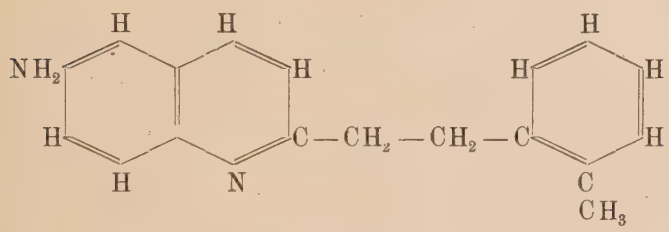
wurde nicht erhalten.

Reduktion der Base.

5 gr. der Base wurden in einem geräumigen Erlenmeyer mit der doppelten Menge granuliertem Zinn vermischt und conc. Salzsäure zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde dann auf dem Wasserbad unter Zugabe weiterer

Mengen Salzsäure so lange erwärmt, bis alles Zinn gelöst ist. Die Base wurde mit Kali abgeschieden, wobei sich das gebildete Zinnoxydulhydrat als Zinnoxydulkali jedoch nur zum Teil löste, da ein grosser Teil Zinn mit der Base abgeschieden wurde. Die Base wurde abfiltriert, getrocknet und nach einander mit absolutem Aether und Alkohol behandelt, aus denen nach dem Eindampfen die Base in schmutzig-gelben Nadeln erhalten wurde, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich waren und bei 135° schmolzen.

Der reduzierte Körper hat folgende Konstitution:



und den Namen ortho-methyl-Benzyl para-Amidochinaldin.

Er hat die Formel:

$$C_{18}H_{18}N_2$$

(Mol.-Gew. = 262,26).

Analyse:

0,1500 gr. Substanz ergaben:
0,0945 gr. H_2O
0,4509 gr. CO_2

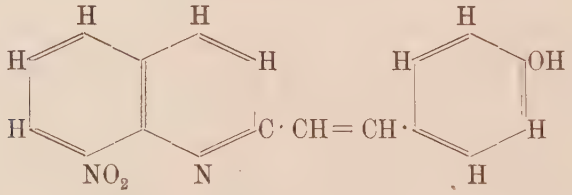
Berechnet:	Gefunden:
C % = 82,36	82,00
H % = 6,93	7,00

Das salzsaure Salz

bildet rote Krystalle vom Schmelzpunkt 162°.

Kondensation von o-Nitrochinaldin mit p-Oxybenzaldehyd.

10 gr. o-Nitrochinaldin wurden mit 6 gr. p-Oxybenzaldehyd und mit etwas Chlorzink auf dem Oelbade vier Stunden auf 130—140° erhitzt. Da auch durch tagelanges Kochen mit Tierkohle die Schmieren nicht entfernt werden konnten, wurde das Reaktionsprodukt durch das salzsaure Salz gereinigt. Die Base konnte jedoch nicht mit Kali- oder Natronlauge abgeschieden werden, da sie in beiden löslich ist. Das salzsaure Salz wurde deshalb mit Kaliumkarbonat zerlegt. Die Base in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, bildet nach dem Umkrystallisieren hellgelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet, rhombische Gestalt zeigen und bei 194—195° schmelzen. Die Base, mit der Bezeichnung p-Oxycinnamenyl-o-Nitrochinolin bezgl. p-Oxybenzyliden-o-Nitrochinaldin, und der Konstitutionsformel:



löst sich in Alkohol leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer.

Sie hat die Formel:

$$C_{17}H_{12}N_2O_3$$

(Mol.-Gew. = 292,20).

Analyse:

0,1474 gr. Substanz ergaben:
0,0592 gr. H_2O
0,3773 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 69,81	69,80
H % = 4,14	4,46

Das salzsaure Salz

$C_{17}H_{12}N_2O_3 . HCl + H_2O$

(Mol.-Gew.: = 346,68)

wird erhalten durch Hinzufügen von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es dunkelrote Nadeln, die bei 229—230° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,1444 gr. Substanz ergaben:
0,0540 gr. H_2O
0,3109 gr. CO_2

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 58,81.	58,72.
H %	= 4,37.	4,15.

Pikrat.

$C_{17}H_{12}N_2O_3 . C_6H_3N_3O_7$

(Mol.-Gew.: = 521,20).

Beim Hinzufügen von kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der gleichen Lösung der Base scheiden sich alsbald dunkelrote Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 170° sich zersetzen und bei 250° noch nicht geschmolzen sind.

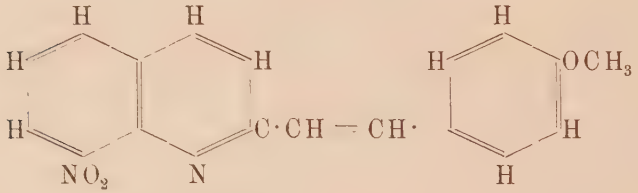
Analyse:

0,0914 gr. Substanz lieferten:
0,0270 gr. H_2O
0,1768 gr. CO_2

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 52,95.	52,7.
H %	= 2,90.	3,28.

Kondensation von o-Nitrochinaldin mit Anisaldehyd.

5 gr. o-Nitrochinaldin und 3 gr. Anisaldehyd wurden mit etwas Chlorzink auf dem Ölbade drei Stunden auf 140° erhitzt. Da trotz mehrstündigem Kochen mit Tierkohle die Base nicht krystallinisch ausfiel, wurde sie durch das salzsaure Salz gereinigt. Mit Kali abgeschieden, fällt sie in hellgelben Nadeln aus. Das p-Methoxycinnamenyl-o-Nitrochinolin bezgl. p-Methoxybenzyliden-o-Nitrochinaldin mit der Konstitution:



ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116°.

$C_{18}H_{14}N_2O_3$

(Mol.-Gewicht: = 306,22).

I. Analyse:

0,1361 gr. Substanz lieferten:
0,0613 gr. H_2O
0,3445 gr. CO_2

	Berechnet:	Gefunden:
C %	= 70,54.	68,99.
H %	= 4,62.	4,99.

Nach mehrfachen Umkrystallisieren der Substanz ergab die

II. Analyse:

0,1818 gr. Substanz
0,0775 gr. H_2O
0,4599 gr. CO_2

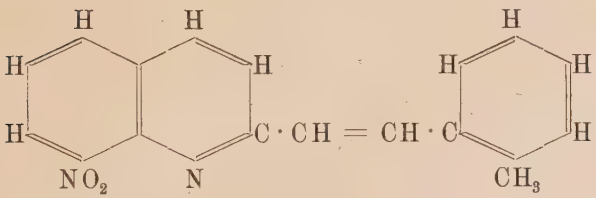
Gefunden:

C $^0/_0$ = 68,97.
H $^0/_0$ = 4,73.

Kondensation von o-Nitrochinaldin mit o-Toluylaldehyd.

Die äquivalenten Mengen der Körper wurden auf dem Ölbade auf 140—150° mit etwas Chlorzink neun Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Anilin, in dem es leicht löslich ist, aufgenommen und durch Zugabe von wässrigem Alkohol ausgefällt. Nach längerem Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung wurden grauweisse Nadeln erhalten, die bei 156° schmolzen. Das o-Methylcinnamenyl -o-Nitrochinolin bezgl. das o-Methylbenzyliden-o-Nitrochinaldin ist in Anilin, Benzol, Chloroform, Aceton leicht, in Alkohol, Aether und Ligroin schwerer löslich.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$
(Mol.-Gew.: = 290,22).



Analyse:

0,1366 gr. Substanz ergaben:
0,0624 gr. H_2O
0,3701 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C $^0/_0$ = 74,42.	74,02.
H $^0/_0$ = 4,87.	5,07.

Das salzsaure Salz,

$C_{18}H_{14}N_2O_2.HCl$

(Mol.-Gewicht = 326,68)

bildet ziegelrote Krystalle, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,1421 gr. Substanz ergaben:
0,0608 gr. H_2O
0,3420 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 66,12.	65,6.
H % = 4,63.	4,7.

Das Queeksilbersalz

bildet lachsrote Krystalle vom Schmelzpunkt 219—220°.

Das Platindoppelsalz

$(C_{18}H_{14}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$

(Mol.-Gew.: = 989,96).

zeigt ockergelbe Farbe und schmilzt bei 246—247°.

Analyse:

0,1868 gr. Substanz ergaben:
0,0360 gr. Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 19,67.	19,27.

Bei der Kondensation von o-Nitrochinaldin mit m-Tolylaldehyd zeigte sich der Aldehyd sehr träge, sodass die Ausbeute gleich Null war.

Kondensation von a-Nitrochinaldin mit o-Toluylaldehyd.

Die äquivalenten Mengen der Körper wurden mit etwas Chlorzink auf dem Ölbade sechs Stunden auf 180—190° erhitzt, da bei niedrigerer Temperatur fast keine Wasserabspaltung bemerkt wurde, sich also das a-Nitrochinaldin viel weniger reaktionsfähig zeigte, als seine Stellungsisomeren.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol und etwas Anilin aufgenommen, mit Tierkohle längere Zeit gekocht und zeigte nach dem Umkrystallisieren weisse Nadeln, die bei 257—258° schmolzen.

$C_{18} H_{14} N_2 O_2$
(Mol.-Gew. = 290,22).

Analyse:

0,1450 gr. Substanz lieferten:
0,0657 gr. H_2O
0,3940 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C % = 74,42.	74,2.
H % = 4,87.	5,0.

Das salzsaure Salz hatte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 270°.

Die Kondensationen von ana-Nitrochinaldin sowohl mit para-Oxybenzaldehyd, als auch mit Anisaldehyd hatten ein negatives Resultat. Die beiden Körper wurden bei Gegenwart von Chlorzink den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt, zuletzt auf 190° sechs Stunden erhitzt, und doch wurde jedesmal nur das Ausgangsprodukt in erheblicher Menge wiedergewonnen, was der Schmelzpunkt, die Lösungsverhältnisse und die Analyse ergab. Es scheint deshalb ana-Nitrochinaldin mit para-Oxybenzaldehyd, wie mit Anisaldehyd keine Verbindung einzugehen.

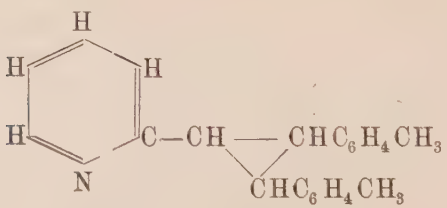
Über ein bei der Darstellung von p-Methyl-α-Stilbazol beobachtetes Nebenprodukt.

Zur Darstellung des von Dierig[1]) zuerst erhaltenen p-Methyl-α-Stilbazol wurden 10 gr. α-Picolin und 12 gr. p-Toluylaldehyd mit ungefähr 6 gr. Chlorzink im Einschmelzrohr auf 200—220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nicht durch das salzsaure Salz gereinigt, sondern nach mehrmaligem Aufkochen mit Wasser abfiltriert gut ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei löste sich ein Teil in Alkohol sehr schwer, während das p-Methyl-α-Stilbazol in Alkohol leicht löslich ist. Daraus, sowie aus dem bedeutend höheren Schmelzpunkte — er lag bei 246°, während Dierig's Stilbazol bei 82° schmilzt — wurde geschlossen, dass ein anderer oder zwei Körper vorlägen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei nur die zuerst auskrystallisierenden Teile genommen wurden, konnte der eine rein erhalten werden. Er schmilzt bei 202°, bildet schneeweisse Krystalle, mit einem Schimmer ins Bläuliche, ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Aceton schwer, in Amylalkohol leicht, in Wasser unlöslich. In alkoholischer Lösung zeigt er blaue Fluorescenz. Der Körper hat sich anscheinend analog dem von A. Ladenburg[1]) bei der Darstellung von α-Stilbazol beobachteten Nebenprodukte nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_7N + 3\,C_6H_4CH_3CHO =$$

$$C_{22}H_{21}N + C_6H_4CH_3COOH + H_2O$$

Ihm würde dann folgende Constitution



[1]) Ber. **35**,2774.
[2]) Ber. **36**,118.

und der Name Ditoluyl — Pyridyl — Trimetylen zukommen.

Die dabei entstandene Toluylsäure liess sich infolge von bei der hohen Temperatur entstehenden Schmieren nicht nachweisen.

Die auf obige Formel berechneten Analysen ergaben:

I. 0,1174 gr. Substanz
0,0787 gr. H_2O
0,3790 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 88{,}29.$	88,04.
$H^0/_0 = 7{,}02.$	7,44.

II. 0,0600 gr. Substanz
0,0405 gr. H_2O
0,1932 gr. CO_2

Gefunden:

$C^0/_0 = 87{,}81.$
$H^0/_0 = 7{,}50.$

Die Stickstoffbestimmung ergab die Werte:

bei 0,1842 gr. Substanz, 19° C. und 751 mm. Barometerstand 7,6 cbcm. N.

Berechnet:	Gefunden:
$N^0/_0 = 4{,}68.$	4,68.

Aus den bei dem Umkrystallisieren dieses Körpers erhaltenen Mutterlaugen wurde in der Hauptmenge p-Methyl-α-Stilbazol erhalten, daneben aber ein dritter Körper als weisse ins gelbe schillernde Krystalle, die bei 246° schmolzen und in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Er stellte sich als das Zinksalz des p-Methyl-α-Stilbazols heraus. Die auf die Formel

$$C_{14}H_{13}N + {}^1/_2\,ZnCl_2$$

berechnete Analyse ergab:

0,1552 gr. Substanz
0,0730 gr. H_2O
0,3645 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C $^0/_0$ = 63,84.	64,05.
H $^0/_0$ = 4,94.	5,22.

Die Stickstoffbestimmung ergab bei 0,2075 gr. Substanz, bei 755,3 mm. Druck und 19° C. 10 cbcm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N $^0/_0$ = 5,32.	5,50.

Lebenslauf.

Ich, Fritz, Julius, Eberhard Sturm, katholischer Konfession, wurde am 25. Februar 1877 zu Breslau als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Adolf Sturm und seiner Ehefrau Auguste, geb. Wutzdorff geboren. Von der Quarta ab besuchte ich das St. Elisabet-Gymnasium zu Breslau, das ich im April 1897 mit dem Prima Zeugnis verliess. Sodann widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, und zwar bis August 1898 in Breslau, den folgenden Winter in Berlin, das Sommersemester 1899 in Graz und bis zum Juli 1900 wieder in Breslau, wo ich am 25. April 1900 das Verbandsexamen bestand. Das folgende Jahr bereitete ich mich in Strassburg für das Abiturientenexamen vor, genügte Oktober 1901—2 meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim 2. Schles. Feld-Artillerie-Regiment No. 42 in Schweidnitz und bestand am 18. März 1903 das Abiturientenexamen im Gymnasium in Ohlau. Ich vollendete meine Studien an hiesiger Universität und bestand am 17. Mai 1905 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Bezold, Biedermann, Cohn, Ebbinghaus, Finkener, Frech, Heydweiller, Henrich, Hintze, Kaufmann, Ladenburg, Lasson, Meyer, Mez, Pax, Pfaundler, Scholtz, Schrötter, Schumann, Skraup, Wolf.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Thesen.

1. Das Vorkommen von Formaldehyd in den Pflanzen ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen.
2. Von allen bisher aufgestellten Hypothesen für die Entstehung des Eiweiss harmoniert die von O. Löw herrührende mit den physiologischen Erscheinungen am besten.
3. Eine allseitig befriedigende Erklärung der Lebenserscheinungen ist noch nicht gegeben worden.